

СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7-\delta}$

Моричев С.А., Киселев Е.А., Черепанов В.А.

Уральский государственный университет
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51

Манганиты лантана-стронция с общей формулой $(\text{La},\text{Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 2, \infty$) проявляют эффект колоссального магнетосопротивления. В настоящее время подробно исследованы замещенные ЦЗМ манганиты лантана $\text{La}_{1+x}\text{A}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$. Менее изучены составы с замещением $3d$ -металлами в подрешетку марганца. Поэтому, целью настоящей работы являлось возможность получения твердых растворов состава $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7-\delta}$, исследование фазовых соотношений вблизи однофазных составов на воздухе, определение содержания кислорода.

Синтез сложных оксидов $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7-\delta}$ с $x=1.6, 1.8, 2, 2.2, 2.4$ и $y=0, 0.2, 0.4$ проводили по глицерин-нитратной методике. В качестве исходных веществ использовали диоксид марганца MnO_2 (х.ч.), карбонат стронция SrCO_3 (ос.ч.), оксид лантана La_2O_3 (ЛаО-Д) и тетрагидрат ацетата никеля $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). Исходные оксиды и карбонаты прокачивали при соответствующих температурах для достижения стехиометрического состава по кислороду (Mn_2O_3), либо удаления адсорбированной воды и/или углекислого газа. После разложения глицерин-нитратного прекурсора, полученный порошок отжигали при 1000°C в течение 2 часов, прессовали в таблетки или бруски при давлении 30-40 атм и спекали при 1400°C на воздухе в течение суток с последующей закалкой на комнатную температуру. Во избежание взаимодействия спекаемых образцов с материалом тигля использовали подложку из спекаемого материала. В зависимости от состава сложного оксида стадии помола, прессования и отжига повторяли от 2 до 10 раз для достижения постоянства фазового состава.

Фазовый состав получаемых образцов определяли рентгенографически на дифрактометре ДРОН-6 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$. Параметры кристаллической решетки уточняли методом Ритвелда в программе Fullprof.

По результатам РФА составы с $x=1.8, 2, 2.2$ и $y=0, 0.2$ являются однофазными, кристаллизуются в тетрагональной сингонии, пр. гр. $I4/mmm$. Неоднофазные составы в качестве примесей содержали тетрагональную фазу $(\text{La},\text{Sr})_2(\text{Mn},\text{Ni})\text{O}_4$ типа K_2NiF_4 и перовскитную фазу $(\text{La},\text{Sr})(\text{Mn},\text{Ni})\text{O}_3$. Расчет параметров элементарных ячеек однофазных составов показал, что уменьшением содержания стронция и увеличени-

ем содержания никеля приводит к уменьшению объема элементарной ячейки.

Содержание кислорода определяли обратным дихроматометрическим титрованием. Для этого, исследуемый образец выдерживали сутки при 200°C на воздухе. Навеску образца оксида растворяли в растворе соляной кислоты, содержащем в избытке соль Мора. Непрореагировавший остаток соли Мора при растворения образца сложного оксида оттитровывали дихроматом калия. Для каждого состава проводили не менее трех параллелей титрования. В зависимости от состава величина кислородной нестехиометрии δ изменялась от 0.05 для $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ до 0.11 для $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00620) и Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ МАЙЕНИТА ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}$)O

Ординарцев Д.П.⁽¹⁾, Толкачева А.С.⁽²⁾

⁽¹⁾Уральский государственный университет
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51

⁽²⁾Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 22

Майенит – это минерал основу которого составляют оксид кальция и алюминия в соотношении 12:7. Структурной особенностью майенита является наличие замкнутых камер с внутренним размером порядка 0.44 нм. [1]. Химический состав майенита может быть представлен как $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32})\text{O}$, где скобками выделен «жесткий каркас» материала, а за скобками «свободный» кислород, количество разрешенных структурных позиций для которого значительно превышает количество его атомов, именно с последним свойством и связана его высокая ион-кислородная проводимость [2]. Существует работа [3], в которой рассказано о введении в майенит, в котором кислород замещен на 2Cl^- , катиона с переменной валентностью Eu^{2+} . ($\text{Eu}^{2+} - 1\text{e}^- = \text{Eu}^{3+}$ $E^\circ = 0.429\text{В}$, $R(\text{Eu}^{2+}) = 1.17\text{Å}$); при этом свойства соединения $\text{Ca}_{11.76}\text{Eu}_{0.24}^{2+}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ сравнимы со свойствами соединения $\text{Ca}_{11.76}\text{Eu}_{0.24}^{2+}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

В настоящей работе проведено исследование области существования твердого раствора со структурой майенита. Синтез соединений $\text{Ca}_{12-x}\text{Cu}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (где x варьируется от 0.0012 до 0.36) проведен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с эти-